

BEST AVAILABLE COPY

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

76-74



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 C08F 10/00, 4/64	A1	(11) 国際公開番号 WO 90/07526
		(43) 国際公開日 1990年7月21日(12.07.90)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP89/01281 (22) 国際出願日 1989年12月21日(21.12.89)</p> <p>(30) 优先権データ 朝日硝子3/328731 1988年12月26日(26.12.88) JP 朝日硝子3/328732 1988年12月26日(26.12.88) JP 朝日硝子3/328734 1988年12月26日(26.12.88) JP 朝日硝子1/14598 1989年1月24日(24.01.89) JP 朝日硝子1/189044 1989年7月21日(21.07.89) JP</p> <p>(71) 出願人(本国を除くすべての属国について) 三井石鹼セラミック株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 見明者: カヨビ (73) 見明者/出願人(本国についてのみ) 関井良二 (TSUTSUI, Toshiyuki) (JP/JP) 佐久 龍 (YOSHITSUOU, Kei) (JP/JP) 豊田紀雄 (TOYOTA, Akio) (JP/JP) 〒740 山口県長門市木町和木六丁目1番2号 三井石鹼化学工業株式会社内 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木 伸一郎 (SUZUKI, Shuichiro) 〒141 東京都品川区西五反田二丁目19番2号 天久ビル3階 大木庄介事務所 Tokyo, (JP)</p>		
<p>(81) 拡定国 AT(オーストリア), BE(ベルギー), CH(スイス), DE(ドイツ), ES(スペイン), FR(フランス), GB(イギリス), IT(イタリア), KR, LU(盧森堡), NL(オランダ), SE(スウェーデン), US</p> <p>添付公開書類 国際公開書類名</p>		
<p>(54) Title: OLEFIN COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF</p> <p>(54) 見明の名称 オレフィン共重合体およびその製造方法</p> <p>(A) 部分金属成分 (B) Transition metal component</p> <p>Organometallic compound, optionally treated, containing a ligand comprising a multidentate coordinating compound wherein at least two groups selected from among conjugated cyclo-alkadiene compounds or substituted derivatives thereof are combined with each other through a lower alkylene group</p> <p>共役シクロアルカジエニル基または その置換体から選ばれた少なくとも 2個の基が低級アルケン基を介して 結合した多座配位化合物を配位子とする ハフニウム化合物またはその処理物</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>This invention provides an ethylene copolymer having a narrow molecular weight distribution and an excellent flow and being composed of structural units (a) derived from ethylene and structural units (b) derived from a C₃ to C₂₀ α-olefin, said copolymer having (A) a density of 0.85 to 0.92 g/cm³, (B) a limiting viscosity [η] as determined in decalin at 135°C of 0.1 to 10 dl/g, (C) a ratio of the weight-average molecular weight (M_w) to the number-average molecular weight (M_n) as determined by GPC of 1.2 to 4, and (D) a ratio of the MFR₁₀ under a 10-kg load to the MFR₂ under a 2.16-kg load at 190°C of 8 to 50.</p> <p>(B) 有機金属成分 (B) Organometallic component</p> <p>有機アルミニウムオキシ化合物 organoaluminimic compound</p> <p>オレフィン共重合体 olefin copolymer</p>		

- 1 -

明細書

オレフィン共重合体およびその製造方法

技術分野

本発明は、新規なエチレン系共重合体およびその製造方法に関するものである。

さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して分子量分布 (M_w / M_n) が狭いにもかかわらずポリマーの流動性に優れた新規なエチレン系共重合体およびその製造方法に関するものである。

また本発明は、新規なプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、従来公知のプロピレン系ランダム共重合体と比較して低融点を有し、特にヒートシール性、耐ブロッキング性に優れた新規なプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法に関するものである。

さらには本発明は、アルミニオキサンの使用量を減少させても優れた重合活性でオレフィンを重合することができ、かつ分子量の大きなオレフィン重合体を製造することができるようなオレフィン重合用触媒に関するものである。

背景技術

エチレンと炭素数3～20のα-オレフィンとの共重合体（以下エチレン系共重合体という）は、従来の高圧法低密度ポリエチレンと比較して、フィルムなどに成形した場合に引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に優れ、しかも耐熱性、耐ストレスクラック性、光学特性、ヒートシール性などに優れており、特

にインフレーションフィルムの材料として好適である。

上記のようなエチレン系共重合体は、一般に、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で表わされる分子量分布が狭いほど、このエチレン系共重合体から得られる

5 フィルムなどの成形体はべたつきが少ないなどの優れた特性を有している。ところが上記のようなエチレン系共重合体が狭い分子量分布を有していると、この共重合体を溶融した場合に、190°Cにおける10kg荷重でのMFR₁₀と2.16kg荷重でのMFR₂との比(MFR₁₀/MFR₂)で表わされる流動性が小さく、成形性に劣るという問題点があった。

このためもしも M_w/M_n が小さくて分子量分布が狭く、しかもMFR₁₀/MFR₂が大きくて流動性に優れているようなエチレン系共重合体が出現すれば、その工業的価値は極めて大きい。

また一方ポリプロピレンは優れた物理的性質を有しているため、
15 広汎な用途に供されている。たとえばポリプロピレンは包装用フィルムとして広く使用されているが、ポリプロピレンは融点が比較的高いためこの種の用途においては低温におけるヒートシール性を向上させるため、一般にプロピレンにエチレンあるいは炭素数4～
20のα-オレフィンを共重合させ、プロピレン・α-オレフィン
20 共重合体として用いられている。

このような従来公知のプロピレン・α-オレフィン共重合体からなる包装用フィルムは、低密度ポリエチレンからなるフィルムと比較して透明性および耐スクラッチ性には優れているが、なお低温におけるヒートシール性が充分ではなく、さらに低温におけるヒート

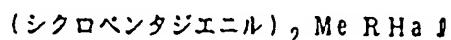
シール性に劣れたプロピレン・ α -オレフィン共重合体の出現が望まれている。

上記のようなプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体のヒートシール性を改良するには、プロピレンに対するエチレンあるいは炭素数4～20の α -オレフィンの共重合量を増加させればよいことが知られているが、もしエチレンあるいは炭素数4～20の α -オレフィンの共重合量を増加させると、得られるプロピレン・ α -オレフィン共重合体は溶媒可溶分量が多くなって耐ブロッキング性に劣るようになるとともに剛性にも劣るようになってしまふ。

このように低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性、剛性に劣れたプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体を得るには、 α -オレフィンの共重合量が少ないにしかわらず低融点を有しているプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の出現が必要である。

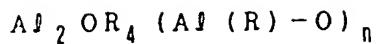
ところで従来エチレン系共重合体を製造するには、一般にチタニウムまたはバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合触媒が用いられてきたが、近年、新しいチグラー型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミニオキサンからなる触媒が最近提案されている。

特開昭58-19309号公報には、下記式



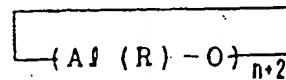
[ここで、Rはシクロペンタジエニル、C₁～C₆のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Haはハロゲンである]
で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式

- 4 -



[ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4~20の数である]で表わされる線状アルミノオキサンまたは下記式

5

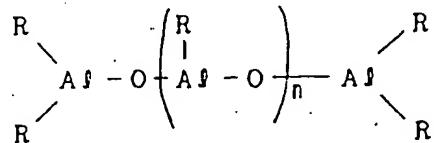


10

[ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである]で表わされる現状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよびC₃~C₁₂のα-オレフィンの1種または2種以上を-50°C~200°Cの温度で重合させる方法が記載されている。同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、1.0重量%までの少量の規分長鎖のα-オレフィンまたは混合物の存在下でエチレンの重合を行うべきことが記載されている。

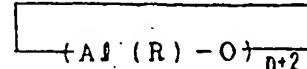
特開昭59-95292号公報には、下記式、

15



[ここで、nは2~40であり、RはC₁~C₆]で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式

20

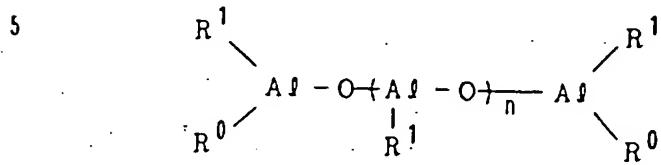


[ここで、nおよびRの定義は上記と同じである]で表わされる現状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、たとえばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)

- 5 -

化合物とを混合して、オレフィンの重合を行なうと、1 g の遷移金属当りかつ1時間当り、25百万 g 以上のポリエチレンが得られると記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式



10 合物をまずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらに Ti、V、Zr または Cr の化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンと C₃ ~ C₁₂ の α- オレフィンの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

15 特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノ-、ジ- もしくはトリ- シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a) とアルミノオキサン(b) の組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルミニノオキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合せしめて、数平均分子量 15,300、重量平均分子量 36,400 およびプロピレン成分を 3.4% 含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドと、ビス(メチルシクロベ

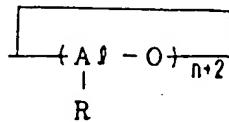
- 6 -

ンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびアルミノオキサンを触媒としてエチレン、プロピレンを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分からなる数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。

5 同様にして実施例3には分子量分布(M_w/M_n)4.57および
 10 プロピレン成分20.6%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLLDPEと
 エチレン・プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

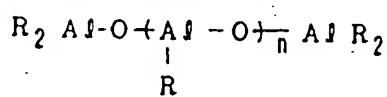
特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独で、または炭素数3以上の α -オレフィンと共にメタロセンと下記式

15



[ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である]で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式

20



□

[ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである]で表わされる線状アルミノオキサンなどを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によ

れば、約500～約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5～4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンを含む触媒系を用いることにより、巾広い分子
5 分布を有するポリエチレンまたはエチレンとC₃～C₁₀のα-オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布(M_w/M_n)2～50を有することが記載されている。

また、特開昭61-130314号公報には、立体的に固定したジルコン
10 キレート化合物とアルミノオキサンからなる触媒系の存在下にアロビレンを重合するとアイソタクチック度の高いポリアロビレンが得られることが記載されている。

さらに、J. Am. Chem. Soc., 109, 6544(1987)には、エチレシビス
15 (インデニル)ハフニウムジクロリドまたはその水素化物とアルミニオキサンからなる触媒系の存在下にアロビレンを重合すると、高分子量のアイソタクチックポリアロビレンが生成し、その分子量分布(M_w/M_n)は2.1～2.4と狭いことが記載されている。

一方、特開昭63-142005号公報には、テトラメチルエチレンビス
20 (シクロペンタジエニル)チタンクロライドとアルミノオキサンとからなる触媒系により、 M_w/M_n が5.0～14.9のステレオブロックポリアロビレンが得られることが記載されている。ここで得られるアロビレンはアイソタクチック連鎖長が短くゴム状のポリマーである。

本発明者は、特定のハフニウム化合物と有機アルミニウムオキ

シ化合物とからなるオレフィン重合触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとを共重合させれば、 M_w/M_n が小さくて分子量分布が狭く、しかも MFR_{10}/MFR_2 が大きくて流動性に優れたエチレン系共重合体が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

また本発明者らは、特定のハフニウム化合物とアルミノオキサンとからなるオレフィン重合触媒の存在下にプロピレンと炭素数4～20の α -オレフィンとを共重合させれば、分子量分布が狭く、かつ α -オレフィンの共重合量が少ないにもかかわらず、従来公知のプロピレン・ α -オレフィン共重合体と比較して低融点のプロピレン・ α -オレフィン共重合体が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、 M_w/M_n が小さくて分子量分布が狭く、しかも MFR_{10}/MFR_2 が大きくて流動性に優れているようなエチレン系共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

また本発明は、分子量分布が狭く、かつ α -オレフィンの共重合量が少ないにもかかわらず低融点を有し、ヒートシール性に優れるとともに耐ブロッキング性、剛性にも優れているようなプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

さらにまた本発明は、分子量分布が狭く、しかも2種以上のオレフィンの共重合に適用した場合には、分子量分布および組成分布が狭いオレフィン共重合体を少ないアルミノオキサンの使用において

優れた重合活性で製造することができかつ分子量の大きいオレフィン重合体を容易に製造することのできるオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

発明の開示

5 本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンから導かれる構成
単位(a) および炭素数3～20の α -オレフィンから導かれる構成
単位(b) からなるエチレン系共重合体であって、
(i) 密度が0.85～0.92g/cm³であり、
(ii) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.1～
10 10 dL/gの範囲にあり、
(iii) GPCにより測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子
量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.2～4の範囲にあ
り、
(iv) 190℃における10kg荷重でのMFR₁₀と、2.16kg荷
15 重でのMFR₂との比(MFR₁₀/MFR₂)が8～50の範
囲にある、
ことを特徴としている。

また本発明に係るエチレン系共重合体の製造方法は、
[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた
20 少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座
配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフ
ニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理するこ
とによって得られるハフニウム化合物、および
[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

- 10 -

から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.85～0.92g/cm³となるように共重合させることを特徴としている。

また本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、プロピレンから導かれる構成単位(a) および炭素数4～20の α -オレフィンから導かれる構成単位(b) からなるプロピレン系ランダム共重合体であって、

(i) 前記構成単位(a) が90～99モル%の量で、かつ前記構成単位(b) が1～10モル%の量で存在し、

(ii) 135°Cのテカリ中で測定した極限粘度[η]が0.5～6dl/gの範囲にあり、

(iii) 示差走査熱量計によって測定した融点[T_m]が、

$$90 < T_m < 155 - 3.5(100 - P)$$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である) の範囲にあり、

(iv) ゲルバーミエーション・クロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が3.5未満であり、

(v) 滤膜トリクロロエチレングリコール重量%以下であることを特徴としている。

また本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の製造方法は、

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座

配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

から形成される触媒の存在下に、プロピレンと炭素数4～20の α -オレフィンとを、40～100℃の温度で、得られる共重合体中にプロピレンから導かれる構成単位(a)が90～99モル%の量で、また α -オレフィンから導かれる構成単位(b)が1～10モル%の量で存在するように共重合させることを特徴としている。

さらにまた本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体は、

プロピレンから導かれる構成単位(a)、エチレンから導かれる構成単位(b)および炭素数4～20の α -オレフィンから導かれる構成単位(c)からなるプロピレン系ランダム共重合体であって、

(i) 前記構成単位(a)が90～99モル%の量で、前記構成単位(b)が0.5～9.5モル%の量で、かつ前記構成単位(c)が0.5～0.5モル%の量で存在し、

(ii) 135℃のデカルブン中で測定した極限粘度[η]が0.5～6 dl/gの範囲にあり、

(iii) 示差走査熱量計によって測定した融点[T_m]が、

$$70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の

範囲にあり、

(iv) 沸騰トリクロロエチレン不溶分量が5重量%以下である、ことを特徴としている。

また本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法は、

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

5 から形成される触媒の存在下に、プロピレンとエチレンと炭素数4~20の α -オレフィンとを、得られる共重合体中にプロピレンから導かれる構成単位(a)が9.0~9.9モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位(c)が0.5~9.5モル%の量で、また α -オレフィンから導かれる構成単位(c)が0.5~9.5モル%の量

10 で存在するように共重合させることを特徴としている。

さらにまた本発明によれば

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物

15 [B] 有機アルミニウムオキシ化合物、および

[C] 有機アルミニウム化合物

から形成されるオレフィン重合用触媒が提供される。

さらに本発明によれば、

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた

20 少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物

[B-1] トリn-アルキルアルミニウムから形成された有機アルミニウムオキシ化合物、および

[B-2] A¹原子に少なくとも1個のn-アルキル基以外の炭化水素基

が結合した有機アルミニウムオキシ化合物、
から形成されるオレフィン重合用触媒が提供される。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るオレフィン系共重合体の製造工程の説明図
5 であり、第2図は本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体のア
ロビレン含量と融点との関係を示す図であり、第3図～第5図は本
発明に係るプロピレン系ランダム共重合体のヒートシール性評価法
を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

10 以下本発明に係るエチレン系共重合体およびその製造方法につい
て具体的に説明する。

本発明に係るエチレン系共重合体の製造工程の説明図を、第1図
に示す。

15 本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20
のα-オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共
重合体において、密度は0.85～0.92g/cm³、好ましくは
0.85～0.91g/cm³、より好ましくは0.85～0.90g
/cm³である。

20 なお、密度は190°Cにおける2.16kg荷重でのMFR₂測定
時に得られるストランドを用い密度勾配管で測定した。そしてこの
エチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は
60～96モル%、好ましくは65～95モル%、より好ましくは
70～94モル%の量で存在し、また炭素数3～20のα-オレ
フィンから導かれる構成単位(b)は、4～40モル%、好ましくは

5~35モル%、より好ましくは6~30モル%の量で存在することが望ましい。

なお、共重合体の組成は、通常10mmの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の¹³C-NMRのスペクトルを、測定温度120°C、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅6secの測定条件下で測定して決定される。

本発明で用いられる炭素数3~20のα-オレフィンとしては、アロビレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ベンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドテセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

また本発明に係るエチレン系共重合体は、135°Cのデカリニン中で測定した極限粘度[η]が0.1~1.0 dl/g好ましくは0.5~6 dl/gの範囲であることが望ましい。

さらに本発明に係るエチレン系共重合体のゲルバーミエイションクロマトグラフィ(G.P.C)で求めた分子量分布(M_w/M_n)は、1.2~4、好ましくは1.4~3.5、さらに好ましくは1.5~3.0の範囲にある。このように本発明に係るエチレン系共重合体は、分子量分布が狭く、優れた耐ブロッキング性を有している。

なお M_w/M_n 値は、武内若、丸善発行の「ゲルバーミエイションクロマトグラフィー」に準拠して下記のようにして行なった。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ製、単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのG.P.C(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとEV(Etution

Volume) の相関図較正曲線を作製する。この時の濃度は 0.02 重量%とする。

(2) GPC 測定により試料の GPC クロマトグラフをとり、前記

(1) によりポリスチレン換算の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量

5 M_w を算出し、 M_w/M_n 値を求める。その際のサンプル調製条件
および GPC 測定条件は以下の通りである。

〔サンプル調製〕

(イ) 試料を 0.1 重量%となるように o-ジクロルベンゼン浴媒と
ともに三角フラスコに分散する。

10 (ロ) 三角フラスコを 140°C に加温し、約 30 分間攪拌し、溶解
させる。

(ハ) その溶液を GPC にかける。

〔GPC 測定条件〕

次の条件で実施した。

15 (イ) 装置 Waters 社製 (150C-AIC/GPC)

(ロ) カラム 東洋ソーダ製 (GMH タイプ)

(ハ) サンプル量 400 μl

(二) 温度 140°C

(ホ) 流速 1 ml/分

20 また本発明に係るエチレン系共重合体は、190°C における
10 kp 荷重での MFR_{10} と、2.16 kp 荷重での MFR_2 との比
(MFR_{10}/MFR_2) が 8~50、好ましくは 8.5~45、さ
らに好ましくは 9~40 の範囲にある。

このよえに MFR_{10}/MFR_2 が 8~50 の範囲にあるようなエ

チレン系共重合体は、ポリマーの溶融時の流動性が極めて良好である。

これに対して M_w/M_n が 1.2 ~ 4 であるような従来既知のエチレン系共重合体は、上記のような MFR_{10}/MFR_2 は 4 ~ 7 の範囲にあり、ポリマーの溶融時の流動性に劣っている。

上記のように本発明に係るエチレン系共重合体は、分子量分布 (M_w/M_n) が小さく、成形体はべたつきが少ないなどの優れた特性を有しているとともに、 MFR_{10}/MFR_2 が大きく、ポリマー溶融時の成形性に優れている。

10 上記のような本発明に係るエチレン系共重合体は、

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られるハフニウム触媒成分、および

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の α-オレフィンとを、得られる共重合体の密度が 0.85 ~ 0.92 となるように共重合させることによって製造することができる。

20 本発明において使用される触媒成分 [A] は、共役シクロアルカジエニル基またはその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基およびその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフニウム化合物を

アルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られる化合物である。

該ハフニウム化合物としては次の化合物を例示することができる。

エチレンビス(インデニル)ジメチルハフニウム、

5 エチレンビス(インデニル)ジエチルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)ジフェニルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)エチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)メチルハラニウムモノプロミド、

10 エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジプロミド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルハフニウム、

15 エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジプロミド、

20 エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(6-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド

ド、

エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ハフニウムジクロ
リド、

エチレンビス(4,7-ジメトキシ-1-インデニル)ハフニウムジク
ロリド。

該ハフニウム化合物には、少量のジルコニウムまたはチタンなど
が含まれていても差しつかえない。その際、含有量は1重量%以下、
好ましくは0.7重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下で
ある。

10 また、本発明に係るハフニウム触媒成分として、上記のようなハ
フニウム化合物を、アルキルシリル化したシリカゲルで処理するこ
とによって得られる化合物を用いることができる。より具体的には、
本発明で用いられるハフニウム触媒成分としては、たとえば上記の
ようなハフニウム化合物をトルエンなどの有機溶媒に溶解してなる
15 ハフニウム化合物溶液を、アルキルシリル化したシリカゲルが充填
されたカラムに流し、ハフニウム化合物溶液と、アルキルシリル化
したシリカゲルとを接触させ、流出してくるハフニウム化合物溶液
を用いることができる。

有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族
20 炭化水素が好ましく用いられる。また、アルキルシリル化したシリ
カゲルとしては、シリカゲルをジメチルジクロロシラン、エチルメ
チルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルプロモ
シラン、ジビニルジロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチル
プロピルジクロロシランなどで処理することによって得られるもの

が用いられる。ハフニウム化合物溶液のハフニウム濃度としては、通常 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/Lであり、アルキルシリル化したシリカゲルはハフニウム化合物1ミリモル当り、通常20~500g用いられる。ハフニウム化合物溶液とアルキルシリル化したシリカゲルとの接触温度は、通常0~50°Cの範囲である。

触媒成分[A]として、前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られるハフニウム触媒成分を用いた際、透明性に優れたエチレン系共重合体が得られる。

本発明の方法において使用される触媒成分[B]は、有機アルミニウムオキシ化合物である。触媒成分として使用される有機アルミニウムオキシ化合物として一般式(I)および一般式(II)



15



20

で表わされるベンゼン可溶なアルミノオキサンを例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rは同一でも異なっていてもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5以上の整数である。該アルミノオキサンの製造法として、たとえば次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、たとえば

塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

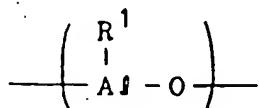
(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン
5 などの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水、水蒸気または氷を作用させる方法。

なお、該アルミノオキサンは少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

さらに、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、
10 ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を例示する
ことができる。以下にベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物について説明する。

本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、(i) 有機アルミニウム化合物と水との反応、あるいは
15 (ii) アルミノオキサンの溶液、たとえば炭化水素溶液と水または活性水素含有化合物との反応によって得られる。

このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、



20 [式中、R¹は炭素数1～12の炭化水素基である]で示されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定され、しかも60℃のベンゼンに溶解するA¹成分がA¹原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、とくに好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

なお本発明に係る有機アルミニウムオキシ化合物の溶解性は、
100ミリグラム原子のA₁に相当する該有機アルミニウムオキシ
化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60°Cで6時間
混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60
5 °Cで熱時汎過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60°C
のベンゼン50mlを用いて、4回洗浄した後、全汎液中に存在する
A₁原子の存在量(×ミリモル)を測定することにより求められる
(×%)。

上記のアルキルオキシアルミニウム単位において、R¹は、具体
10 的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-
ブチル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、
デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが例示できる。
これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、とくにメチル基が好
ましい。

15 本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、
式-OA₁-+で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位の他に

R^1

式-OA₂-+で表わされるオキシアルミニウム単位

R^2

20 [ここで、R¹は上記と同じであり、R²は、炭素数1～12の炭
化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～20のア
リーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素であり、R¹および
R²は互いに異なる基を表わす]を含有していてもよい。その場合

には、アルキルオキシアルミニウム単位—OAl¹—を30モル%以上
R¹

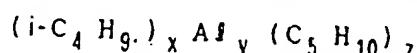
上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含む有機アルミニウムオキシ化合物が好ましい。

5 このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するに際して用いられる(1)有機アルミニウム化合物は、
R¹_nAl¹X_{3-n} (式中、R¹は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、または水素であり、nは2~3である)で示される。

10 このような(1)有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウム

フェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが用いられる。これらの有機アルミニウム化合物のうちでは、前記一般式において、Rがアルキル基であり、Xが塩素原子である有機アルミニウム化合物が好ましく、とくにトリアルキルアルミニウムが好ましい。

また、(i) 有機アルミニウム化合物として、一般式



(x, y, zは正の数であり、z ≥ 2xである)で表わされるイソブレニルアルミニウムを、用いることもできる。

10 上記のような (ii) 有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

また本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するに際して用いられる (iii) 活性水素含有化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ヒドロキノンなどのジオール類などが用いられる。

本発明において、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を調製するに際して、水を用いる場合には、水をベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの脱水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは水蒸気または水の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム

などの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、
上述のように、(i) 有機アルミニウム化合物と水との反応、ある

5 いは(ii) アルミノオキサンの溶液、たとえば炭化水素溶液と水ま
たは活性水素含有化合物との反応によって得られる。有機アルミニ
ウム化合物と水とからベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化
合物を製造するには、たとえば溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で有
機アルミニウム化合物と水とを接触させ、その際、反応系内で溶解
10 している有機アルミニウム原子が全有機アルミニウム原子に対して
20%以下となるように水を反応系に添加すればよい。このように
してベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を得るには、
有機アルミニウム化合物1モルに対して、水を1~5モル好ましく
は1.5~3モルの範囲で接触させることが望ましい。

15 上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を
生成させる反応は溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれるが、
溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンな
どの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、
オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの
20 脂肪族炭化水素、シクロヘンタン、シクロオクタン、シクロデカン、
シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの
石油留分などの炭化水素溶媒、あるいは上記芳香族炭化水素、脂
肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、
臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒド

ロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの炭化水素媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。

反応系内の有機アルミニウム化合物の濃度は、アルミニウム原子に換算して 1×10^{-3} ~ 5 グラム原子/』好ましくは 1×10^{-2} ~

5 3 グラム原子/』の範囲であることが望ましく、また反応系内の結品水などの水濃度は、通常 1×10^{-3} ~ 20 モル/』好ましくは 1×10^{-2} ~ 10 モル/』の範囲であることが望ましい。この際、反応系内で溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して 20% 以下、好ましくは 10% 以下、より好ましく
10 10 は 0 ~ 5% の範囲であることが望ましい。

(i) 有機アルミニウム化合物と水とを接触させるには、具体的には下記のようにすればよい。

(1) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、水を含有した炭化水素溶媒を接触させる方法。

15 (2) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。

(3) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

20 (4) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と氷を接触させる方法。

上記のような有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常 -100 ~ 150°C 好ましくは -50 ~ 100°C さらに好ましくは -30 ~ 80°C の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常 1 ~ 200 時間好ましくは 2 ~

100時間程度である。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を、
アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とから製
造するには、アルミノオキサンの溶液中のアルミノオキサジと、水
または活性水素含有化合物とを接触させればよい。
5

なお、アルミノオキサンの溶液は、アルミノオキサンが、上記の
ようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を生成する
際に用いられたような溶媒好ましくはベンゼン、トルエンなどの芳
香族炭化水素中に溶解された溶液であるが、アルミノオキサンと水
10 または活性水素含有化合物との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の
成分を含んでいてもよい。

該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミ
ノオキサンの溶液中のアルミニウム1グラム原子に対して0.1～
5モル好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃
度は、アルミニウム原子に換算して、通常 1×10^{-3} ～5グラム原
子/好ましくは 1×10^{-2} ～3グラム原子/の範囲であること
が望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 2×10^{-4} ～5モル
/好ましくは 2×10^{-3} ～3モル/の濃度であることが望まし
い。

20 上記のようなアルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有
化合物とを接触させるには、アルミノオキサンの溶液と水との接触
反応を例にとって説明すると、具体的には下記のようにすればよい。
(1) アルミノオキサンの溶液と、水を含有した炭化水素溶媒とを
接触させる方法。

(2) アルミノオキサンの溶液に、水蒸気を吹込むなどして、アルミノオキサンの溶液中のアルミノオキサンと水蒸気とを接触させる方法。

5 (3) アルミノオキサンの溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、アルミノオキサンの溶液中のアルミノオキサンと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) アルミノオキサンの溶液と水または冰を直接接触させる方法。

(i) 活性水素含有化合物を用いる場合にも、上記と同様にすることができる。

10 上記のようなアルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常-50~150°C好ましくは0~120°Cさらに好ましくは20~100°Cの温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常0.5~300時間好ましくは1~150時間程度である。

15 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いてエチレン系共重合体を製造するに際して、ハフニウム化合物は、重合反応系内の該ハフニウム原子の濃度として通常は $10^{-8} \sim 10^{-2}$ グラム原子/1、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子/1の量で用いられることが望ましい。

20 また上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、反応系内のアルミニウム原子に換算して $10^{-4} \sim 10^{-1}$ グラム原子/1、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子/1の量で用いられることが望ましい。

重合温度は-50~150°C、好ましくは0~120°Cの範囲で

あることが望ましい。

上記のようなオレフィンの重合は、通常、気相であるいは液相で行なわれる。液相重合においては、不活性炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自身を溶媒とすることもできる。

5 炭化水素媒体として、具体的には、ブタン、イソブタン、ペントン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドテカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロヘンタン、メチルシクロヘンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが用いられる。

重合圧力は、通常常圧ないし100 kp/cm²、好ましくは常圧ないし50 kp/cm²の条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。重合体の分子量は水素および/または重合温度によって調節することができる。

15 次に本発明に係る第1のプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体は、プロピレンと炭素数4~20のα-オレフィンとのランダム共重合体である。このプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体において、プロピレンから導かれる構成単位(a)は、9.0~99モル%好ましくは92~98モル%の量で存在し、またα-オレフィンから導かれる構成単位(b)は、1~10モル%好ましくは2~8モル%の量で存在することが望ましい。該共重合体中のプロピレンから導かれる構成単位(a)が90モル%未満であると、共重合体の耐ア

ロッキング性および剛性が劣る傾向が生じる。一方99モル%を超えると、共重合体の融点が高くなりヒートシール性に劣る傾向が生じる。

ここで用いられる炭素数4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。このうち特に1-ブテンが好ましい。

また本発明に係るプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、135℃のデカリニ中で測定した極限粘度[η]が0.5～6dl/g好ましくは1～5dl/gの範囲であることが望ましい。この極限粘度が0.5dl/g未満であると、共重合体の耐プロッキング性および剛性が劣る傾向が生じるために好ましくなく、一方6dl/gを超えると、成形性に劣るようになるため好ましくない。

さらに本発明に係るプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、示差走査熱量計によって測定した融点[T_m]が、

$$90 < T_m < 155 - 3.5(100 - P)$$

好ましくは

$$100 < T_m < 150 - 3.5(100 - P)$$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にある。

このようなプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の融点T_mと、該共重合体中のプロピレン成分含量Pモル%との概略的な関係を第2図に直線Aとして示す。なお第2図には、従来公知のア

ロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の融点 T_f とプロピレン成分含量Pモル%との関係も直線Bとして併せて示す。

この第2図から明らかなように、本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の融点は、 α -オレフィンの共重合量が同一である場合には、従来公知のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の融点よりも10~20°C低い。したがって本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体から得られるフィルムは、特に低温でのヒートシール性に優れている。しかも α -オレフィンの共重合量が少なくとも優れたヒートシール性を示すため、耐ブロッキング性にも優れており、その上優れた剛性を有する。

なお本発明では、示差走査熱量計(DSC)を用いて、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体を200°Cで5分間放置した後、10°C/分の速度で20°Cまで冷却し、次いで20°Cで5分間放置した後、10°C/分の速度で20°Cから200°Cまで昇温して得られる最大吸熱ピークの温度(T_f)を、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の融点とした。

また本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィン系ランダム共重合体のゲルバーミエイションクロマトグラフィ(GPC)で求めた分子量分布(M_w/M_n)は、3.5未満好ましくは3.0以下特に好ましくは2.5以下の範囲にある。このように本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィン系ランダム共重合体は、分子量分布が狭く、この点からも優れた耐ブロッキング性を有している。

なお融点の測定はPerkin Elmer-7型のDSC装置を用い、サンプ

- 31 -

ル量約2.5%および昇温速度10°C/分で測定した。

本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、沸騰n-ペンタンへの可溶部量が3重量%以下好ましくは2重量%以下さらに好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

5 さらに本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、沸騰トリクロロエチレンに対する不溶部量が5重量%以下好ましくは3重量%以下さらに好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

沸騰トリクロロエチレン不溶分量および沸騰n-ペンタン可溶分量
10 は細かく粉碎した試料約3gを円筒沪紙に入れ、180mlの溶媒を用い、ソックスレー抽出器で5時間抽出し、抽出残分を真空乾燥器で恒量になるまで乾燥してその重量を求め原試料との重量差によって算出した。

上記のような本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、上記のような

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

20 から形成される触媒の存在下に、プロピレンと炭素数4~20の α -オレフィンとを、40~100°Cの温度で、得られる共重合体中にプロピレンから導かれる構成単位(a)が90~99モル%の量で、また α -オレフィンから導かれる構成単位(b)が1~10モル%の量で存在するように共重合させることによって製造することができ

る。

共重合に際しては、上述したようなエチレン系共重合体を製造するのと同様な条件を採用することができる。

このような本発明に係る第1のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、特に低温でのヒートシール性に優れているため、ヒートシール剤として用いられる。

次に本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンとエチレンと炭素数4～20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。このプロピレン系ランダム共重合体において、プロピレンから導かれる構成単位(a)は、90～99モル%好ましくは92～98モル%の量で存在し、エチレンから導かれる構成単位(b)は0.5～9.5モル%好ましくは1～9モル%の量で存在し、また α -オレフィンから導かれる構成単位(c)は、0.5～9.5モル%好ましくは1～9モル%の量で存在することが望ましい。該共重合体中のプロピレンから導かれる構成単位(a)が90モル%未満であると、共重合体の耐ブロッキング性および剛性が劣る傾向が生じる。一方99モル%を超えると、共重合体の融点が高くなり、ヒートシール性に劣る傾向が生じる。

ここで用いられる炭素数4～20の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用い

られる。このうち特に1-ブテンが好ましい。

また本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体は、

135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5~6 dl/g

好ましくは1~5 dl/gの範囲であることが望ましい。この

5 極限粘度が0.5 dl/g未満であると、共重合体の耐ブロッキン
グ性および剛性が劣る傾向が生じるため好ましくなく、一方6 dl/g
を超えると、成形性に劣るようになるため好ましくない。

さらに本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査熱量計によって測定した融点[T_m]が、

$$10 \quad 70 < T_m < 155 - 5.5(100 - P)$$

好ましくは

$$90 < T_m < 150 - 5.5(100 - P)$$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の
範囲にある。

15 このようなプロピレン系ランダム共重合体の融点T_mと、該共重合体中のプロピレン成分含量Pモル%との概略的な関係は第2図と同様である。

このように本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体の融点は、エチレンおよびα-オレフィンの共重合量が同一である場合には、従来公知のプロピレン・α-オレフィンランダム共重合体

20 の融点よりも10~20℃低い。したがって本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体から得られるフィルムは、特に低温でのヒートシール性に優れている。しかもエチレンおよびα-オレフィンの共重合量が少なくとも優れたヒートシール性を示すため、

耐ブロッキング性にも優れており、その上優れた剛性を有する。

また本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体のゲル
パーミエイションクロマトグラフィ(GPC)で求めた分子量分布
(M_w/M_n)は、3.5以下好ましくは3.0以下特に好ましく

5 は2.5以下の範囲にある。このように本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体は、分子量分布が狭く、この点からも優れた耐ブロッキング性を有している。

本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体は、沸騰n-ペ
ンタンへの可溶部量が5重量%以下好ましくは3重量%以下さらに
10 好ましくは2重量%以下であることが望ましい。

さらに本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体は、沸
騰トリクロロエチレンに対する不溶部量が5重量%以下好ましくは
3重量%以下さらに好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

上記のような本発明に係る第2のプロピレン系ランダム共重合体
15 は、上記のような、

[A] シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少な
くとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位
化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

20 から形成される触媒の存在下に、プロピレンとエチレンと炭素数4
~20のα-オレフィンとを、40~100℃の温度で、得られる
共重合体中にプロピレンから導かれる構成単位(a) が90~99モ
ル%の量で、エチレンから導かれる構成単位(b) が0.5~9.5
モル%の量で、またα-オレフィンから導かれる構成単位(c) が

0.5~9.5モル%の量で存在するように共重合させることによって製造することができる。

共重合に際しては、上述したようなエチレン共重合体を製造するとの同様な条件を採用することができる。

5 このような本発明に係る第2のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、特に低温でのヒートシール性に優れているため、ヒートシール剤として用いられる。

次に本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒について具体的に説明する。

10 本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒は、

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれる少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とするハフニウム化合物

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物、および

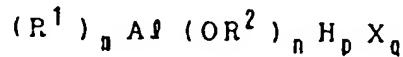
15 [C] 有機アルミニウム化合物、

から形成されている。

このオレフィン重合用触媒において、[A]ハフニウム化合物および[B]有機アルミニウムオキシ化合物としては、上述したのと同様なものが用いられる。

20 有機アルミニウム化合物[C]としては、少なくとも分子内に1個のA₁-C結合を有する化合物が利用でき、例えば次のような化合物を挙げることができる。

(i) 一般式



(ここで R^1 および R^2 は炭素原子通常1ないし15個、好ましくは1ないし10個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なっていてもよい。Xはハロゲン、nは $1 \leq n \leq 3$ 、nは $0 \leq n \leq 2$ 、pは $0 \leq p \leq 2$ 、qは $0 \leq q \leq 2$ の数であって、しかも $n+p+q=3$ である)

5 で表わされる有機アルミニウム化合物、

(ii) 一般式 $M^1 Al(R^1)_4$

(ここで、 M^1 はLi、NaまたはKであり、

R^1 は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

10 上記有機アルミニウム化合物のうち、特にn-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物が好適である。n-アルキル基以外の炭化水素基としては、イソアルキルなどの分枝鎖を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などを例示することができる。該有機アルミニウム化合物として具体的には、トリイソ

15 プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、

20 トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのようなジアルキルアルミニウムハイドライド、イソブチルアルミニウ

ムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシドなどを例示することができる。これらの有機アルミニウム化合物のうちでは分枝型のアルキル基を有するアルミニウム化合物が好ましく、とくにトリアルキルアルミニウム化合物であることが好ましい。また、一般式



(x 、 y 、 z は正の整数であり、 $z \geq 2x$ である)で表わされるイソブレンアルミニウムも好ましい。なお、重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えば、ハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムまたはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムなどを添加しても差しつかえない。

上記のような本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合させる際には、該ハフニウム化合物[A]は、重合反応系内のハフニウム原子に換算して $10^{-8} \sim 10^{-2}$ グラム原子/好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子/の量で用いられることが望ましい。

また、本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合させる際には、上記のような有機アルミニウムオキシ化合物[B]は、重合反応系内のアルミニウム原子に換算して 3 ミリグラム原子/以下より好ましくは 0.01 ~ 2 ミリグラム原子/特に好ましくは 0.02 ~ 1 ミリグラム原子/の量で用いることが望ましい。

さらに本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒を用いてオレ

フィンを重合させる際には、上記のような有機アルミニウム化合物 [C] は、反応系内における上記有機アルミニウムオキシ化合物 [B] と有機アルミニウム [C] との合計のアルミニウム原子に対する、有機アルミニウム化合物 [C] に由来するアルミニウム原子の割合が、20~99%好ましくは25~98%特に好ましくは30~95%の範囲となるような量で用いることが望ましい。

5 の割合が、20~99%好ましくは25~98%特に好ましくは30~95%の範囲となるような量で用いることが望ましい。

また反応系内の該ハフニウム原子に対する有機アルミニウムオキシ化合物 [B] および有機アルミニウム化合物 [C] の総量のアルミニウム原子の比は、通常は20~10000、好ましくは50~

10 5000、とくに好ましくは100~2000の範囲であることが望ましい。

オレフィンの重合に関しては、上述したようなエチレン系共重合体を製造するのと同様な条件を採用することができる。

次に本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒について具体的に説明する。

本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒は、

[A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれる少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とするハフニウム化合物

20 [B-1] トリn-アルキルアルミニウムから形成された有機アルミニウムオキシ化合物、および

[B-2] A_n 原子に少なくとも1個のn-アルキル基以外の炭化水素基が結合した有機アルミニウムオキシ化合物から形成されている。

このオレフィン重合用触媒において、[A] ハフニウム化合物としては、上述したのと同様なものが用いられる。

本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒で用いられる触媒成分[B-1]は、トリ-n-アルキルアルミニウムから形成される有機アルミニウムオキシ化合物である。

このようなトリ-n-アルキルアルミニウムにおけるn-アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基などが挙げられるが、このうち特にメチル基が好ましい。

また本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒で用いられる触媒成分[B-2]は、Al原子に少なくとも1個のn-アルキル基以外の炭化水素基が結合した有機アルミニウムオキシ化合物である。

n-アルキル基以外の炭化水素基としては、イソアルキルなどの分枝鎖を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などを例示することができる。

このようなAl原子に少なくとも1個のn-アルキル基以外の炭化水素基が結合した有機アルミニウムオキシ化合物[B-2]は、Al原子に少なくとも1個のn-アルキル基以外の炭化水素基が結合した有機アルミニウム化合物から形成される。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチル

ヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどの
トリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウムなどの
トリシクロアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、
トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、ジイソ
5 プチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハ
イドライド、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアル
ミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドな
どのアルキルアルミニウムアルコキシドなどを例示することができる。
これらの有機アルミニウム化合物のうちでは分枝型のアルキ
10 基を有するアルミニウム化合物が好ましく、とくにトリアルキルアル
ミニウム化合物であることが好ましい。また、一般式



(x、y、zは正の整数であり、z ≥ 2xである)で表わされるイ
ソブレニルアルミニウムも好ましい。

15 上記のような本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒を用いて
オレフィンを重合する際には、該ハフニウム化合物[A]は、重合
反応系内でハフニウム原子に換算して $10^{-8} \sim 10^{-2}$ グラム原子/
』好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子/』の量で用いられること
が望ましい。

20 また本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィ
ンを重合させる際には、上記のような有機アルミニウムオキシ化合
物[B-1]は、重合反応系内でアルミニウム原子に換算して 3ミリグ
ラム原子/』以下より好ましくは 0.01~2ミリグラム原子/』
特に好ましくは 0.02~1ミリグラム原子/』の量で用いること

が望ましい。

さらに本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを重合させる際には、上記のような有機アルミニウム化合物[B-2]は、反応系内における上記有機アルミニウムオキシ化合物[B-1]と有機アルミニウム化合物[B-2]との合計のアルミニウム原子に対する、有機アルミニウム化合物[B-2]に由来するアルミニウム原子の割合が、20～95%好ましくは25～90%特に好ましくは30～85%の範囲となるような量で用いられることが望ましい。

また反応系内で該ハフニウム原子に対する、有機アルミニウムオキシ化合物[B-1]および有機アルミニウム化合物[B-2]の総量のアルミニウム原子の比は、通常は20～10000、好ましくは50～5000、とくに好ましくは100～2000の範囲であることが望ましい。

オレフィンの重合に際しては、上述したようなエチレン系共重合体を製造するのと同様な条件を採用することができる。

発明の効果

本発明に係る新規なエチレン系共重合体は、 M_w/M_n が小さくて分子量分布が狭く、しかも MFR_{10}/MFR_2 が大きくて流動性に優れている。したがってこのエチレン系共重合体は、優れた加工性を有するとともに、耐ブロッキング性などに優れている。

また本発明に係る新規なプロピレン系共重合体は、従来公知のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体と比較して、分子量分布が狭く、少ない α -オレフィン含量についても低融点を有する新

- 42 -

規なプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体およびその製造方法が提供され、この共重合体は優れたヒートシール性を有するとともに、耐ブロッキング性、剛性にも優れている。

さらにまた本発明に係るオレフィン重合用触媒は、少ない有機アルミニウムオキシ化合物の使用においても高い活性を示し、分子量の大きなオレフィン重合体を得ることができ、分子量分布および組成分布も狭い。

(以下余白)

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1 (エチレン系共重合体の製造)

(メチルアルミノオキサンの調製)

5 Polymer Commun., 29, 180(1988)に従って調製した。

(エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドの合成)

窒素置換した200mlのガラス製フラスコにビス(インデニル)エタン(Bull. Soc. Chim., 2954(1967)に基づいて合成)5.4gとTHF 50mlとを装入し、搅拌しながら-30~-40°Cまで冷却
10 した。これにn-BuLi(1.6M溶液)31.5mlを滴下し、引き続々-30°Cで1時間搅拌した後、室温まで自然昇温することによりビス(インデニル)エタンをアニオン化した。窒素置換した別の200mlのガラス製フラスコにTHF 60mlを装入し-60°C以下に冷却した後、H1C₂I₄(混入物としてジルコニウム原子
15 0.78重量%が含まれていた)6.7gを徐々に添加した。その後、60°Cまで昇温して1時間搅拌した。これにアニオン化した配位子を滴下し、60°Cで2時間搅拌した後、グラスフィルターで沪過した。沪液を室温で最初の1/5程度の容量まで濃縮した。この操作により固体が析出した。この析出固体をグラスフィルターで沪過後、ヘキサン/エチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することによりエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを得た。
20

該ハフニウム化合物にはジルコニウム原子が0.40重量%混入していた。

(重合)

充分に空素置換した2lのガラス製フラスコにトルエン950mlと1-オクテン50mlを加え、さらにエチレンガスを160l/hrで流通させた。系内を55°Cに昇温した後、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で1.88ミリモルおよびエチレンビス5(インデニル)ハフニウムジクロリドを 7.5×10^{-3} ミリモル添加し、重合を開始した。エチレンガスを連續的に供給しながら常圧下60°Cで10分間重合を行なった。少量のメタノールを添加することにより重合停止を行ない得られた重合溶液を大量のメタノール中に注ぐことによってポリマーを析出させた。折出したポリマーを10常圧下130°Cで12時間乾燥することにより密度が0.866g/mlであり、エチレン含量が81.3モル%であり、[η]が1.71dL/gであり、Mw/Mnが2.59であり、MFR₂が2.12g/10分であり、MFR₁₀/MFR₂の比が13.1であるポリマー-23.2gが得られた。

15 実験例2

充分に空素置換した2lのガラス製フラスコにトルエン1lを注入し、エチレンとプロピレンとの混合ガス（それぞれ140l/時間、40l/時間）を流通させた。系内を75°Cに昇温した後、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で1.88ミリモルおよびエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを 7.5×10^{-3} ミリモル添加し、重合を開始した。前記混合ガスを連續的に供給しながら常圧下80°Cで10分間重合を行なった。その後の操作は実験例1と同様に行なったところ、密度が0.887g/mlであり、エチレン含量が84.0モル%であり、[η]が1.50

M_w/M_n であり、 M_w/M_n が 2.50 であり、 MFR_2 が 0.80 g/10分であり、 MFR_{10}/MFR_2 の比が 12.7 であるポリマー 17.5 g が得られた。

比較例 1

5 密度が 0.87 g/cm³ であり、 MFR_2 が 2.9 g/dL であり、 M_w/M_n が 2.16 であるエチレンとプロピレンとの共重合体。
(VOCl₃ およびアルミニウムエチルセスキクロリドからなる触媒で合成) の MFR_{10}/MFR_2 の比は 5.90 であった。

実施例 3

10 (ハフニウム触媒の調製)

室温下で 4 時間脱気したジメチルシリル化されたシリカゲル (HERCK社製 Art.7719) 40 g をトルエンに懸濁し、窒素雰囲気下で内径 3.5 mm のガラス製カラムに充填した。次に実施例 1 で调製したエチレンビス(インテニル)ハフニウムジクロリドのトルエン溶液 ($H_1 = 2.07$ ミリモル/L) 200 mL を徐々にカラムに注いだ。上記の操作により溶出したハフニウム溶液 ($H_1 = 0.17$ ミリモル/L) を触媒成分として用いた。

(重合)

ハフニウム原子として 6.6×10^{-3} ミリグラム原子を用い、
20 70°C で 3.5 分間重合した以外は実施例 1 と同様に重合を行なったところ、密度が 0.855 g/cm³ であり、エチレン含量が 76.2 モル% であり、[カ] が 1.89 dL/g であり、 M_w/M_n が 2.48 であり、 MFR_2 が 1.49 g/10分であり、 MFR_{10}/MFR_2 の比が 10.1 である無色透明のポリマー 42.4 g が得

られた。

実施例4

実施例3で調製したハフニウム触媒成分をハフニウム原子として
6. 6×10^{-3} ミリグラム原子用いた以外は実施例2と同様に重合
を行なったところ、密度が0.883 g/cm³であり、エチレン含量
が83.5モル%であり、[カ]が1.61 dL/gであり、
 M_w/M_n が2.54であり、MFR₂が0.73 g/10分であり、
MFR₁₀/MFR₂の比が12.2である無色透明のポリマー
17.0 gが得られた。

実施例5

実施例1の重合において、重合温度を40°Cとし重合時間を15
分間とした以外は実施例1と同様に重合を行なったところ、密度が
0.868 g/cm³であり、エチレン含量が82.0モル%であり、
[カ]が1.79 dL/gであり、 M_w/M_n が2.81であ
り、MFR₂が0.90 g/10分であり、MFR₁₀/MFR₂の比
が32.0であるポリマー20.5 gが得られた。

実施例6(アロビレン系共重合体の製造)

(重合)

充分に窒素置換した2Lのステンレス製オートクレーブに室温下
20 トルエン500 mLと、アロビレン3モルと、1-ブテン0.1モルさ
らにメチルアルミニオキサンをA』原子換算で5ミリグラム原子装
入した。その後、45°Cに重合系内を昇温し、実施例1で得られた
エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを1.25×
 10^{-3} ミリモル添加し、50°Cで0.5時間重合を行なった。重合

の停止は、メタノールを重合系に添加することによって行なった。

得られたポリマースラリーを大量のメタノール中に投入した後、

沪過により回収し、さらにイソブチルアルコール／塩酸溶液で触媒

成分の除去を行なった。その後、80°C、200～300mmHgで1

5 晩減圧乾燥したところ、1-ブテン含量が2.2モル%であり、

135°Cのテカリン中で測定した[η]が3.02 dl/gであり、

DSCによる融点が124°Cであり、沸騰トリクロロエチレン不溶

分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が0.3重量%

あり、GPCによるMw/Mnが2.41であるポリマー27.5

10 gが得られた。

実施例7

実施例6において、1-ブテンの仕込み量を0.25モルとした以

外は実施例6と同様に重合を行なったところ、1-ブテン含量が

5.6モル%であり、[η]が2.95 dl/gであり、融点が

15 116°Cであり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であ

り、沸騰n-ペンタン可溶分量が0.4重量%であり、Mw/Mnが

2.13であるポリマー29.1 gが得られた。

実施例8

(重 合)

20 プロピレン、1-ブテンおよびエチレンガス組成がそれぞれ

96.7、2.1、1.2モル%となるよう混合ガスを調製した。

充分に窒素置換した2Lのステンレス製オートクレーブにトルエン

500mlを装入し、0°Cに冷却した後、上記で調製した混合ガスを

3モルさらにメチルアルミニオサンをAl原子換算で5ミリグラム

原子装入した。その後45℃に重合系内を昇温し、実施例1で得られたエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを1.25×10⁻³ミリモル添加し、50℃で0.5時間重合を行なった。重合の停止は、メタノールを重合系に添加することによって行なった。

5 得られたポリマースラリーを大量のメタノール中に投入した後、沪過により回収し、さらにイソブチルアルコール／塩酸溶液で触媒成分の除去を行なった。その後、80℃、200～300mHgで1晩減圧乾燥したところ、1-ブテン含量が1.4モル%であり、エチレン含量が1.1モル%であり、135℃のデカリン中で測定した
10 [η]が3.32dL/gであり、DSCによる融点が121℃であり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が0.9重量%であり、GPCによるM_w/M_nが2.45であるポリマー51.3gが得られた。

実施例9

15 実施例8において、アロビレン、1-ブテンおよびエチレンのモル比を95.1/3.9/1.0とした以外は、実施例8と同様に重合を行なったところ、1-ブテン含量が2.7モル%であり、エチレン含量が0.8モル%であり、[η]が3.29dL/gであり、融点が118℃であり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が1.1重量%であり、M_w/M_nが2.40であるポリマー48.5gが得られた。

実施例10

(重合)

充分に窒素置換した2ℓのステンレス製オートクレーブに室温下

トルエン750mlを装入し、プロピレンガスを飽和させた。次にメチルアルミノオキサンをA』原子換算で7.5ミリグラム原子、実施例1で得られたエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを 1.88×10^{-3} ミリモル添加した。プロピレンガスを連続的に供給しながら全圧7mmHgの下に50°Cで0.5時間重合を行なった。重合の停止は、メタノールを重合系に添加することによって行なった。得られたポリマースラリーを大量のメタノール中に投入した後、汎過により回収し、さらにイソブチルアルコール/塩酸浴媒で触媒成分の除去を行なった。その後、80°C、200~300mmHgで1晩減圧乾燥したところ、GPCによる M_w/M_n が1.89であり、DSCによる融点が132°Cであり、135°Cのテカリ印中で測定した[η]が2.82dL/gであり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が0.2重量%であるアイソタクチックポリプロピレン107:1gが得られた。

実施例11

プロピレンおよびエチレンガス組成がそれぞれ98.5、1.5モル%となるように混合ガスを調製した。その後の操作は実施例6と同様に行なったところ、エチレン含量が1.3モル%であり、[η]が3.50dL/gであり、融点が125°Cであり、沸騰トリクロロエチレン不溶分量が0重量%であり、沸騰n-ペンタン可溶分量が1.0重量%であり、 M_w/M_n が2.39であるポリマー53.3gが得られた。

評価例

実験例で得られたプロピレン系重合体のヒートシール性の評価を
以下のように行なった。

フィルムの作成

5 プレス板上に厚さ0.1mmのアルミ製のシート、ポリエスチル製
シート（東レ株式会社製、商品名ルミラー）および中央を15cm×
15cm角に切り取った厚さ50μmのポリイミド樹脂（デュポン社
製、商品名カブトン）シートをこの順に敷き、この中央（切り抜か
れた部分）に0.8gの試料を置いた。次いで、ルミラー[®]アルミ
製の板、プレス板をこの順にさらに重ねる（第3図）。

10 上記プレス板ではさまれた試料を200℃のホットプレスの中に
入れ、約5分間の予熱を行なった後、試料内の気泡を取り除くため、
加圧（20kg/cm²・G）脱圧操作を3回繰り返す。次いで最後に
150kg/cm²・Gに昇圧し、5分間加圧加熱する。脱圧後プレス板
をプレス機から取り出し、30℃に圧着部が保たれた別々のプレス
15 機に移し100kg/cm²で4分間加圧冷却を行なった後、脱圧し、試
料を取り出す。得られたフィルムのうち均一な50～70μmの厚
さとなったフィルムを以下の測定用フィルムとして使用する。

ヒートシール強度の測定

前述した方法で作成したフィルムを50℃の恒温槽中に2日間置
く（エージング）。エージングに当っては、フィルム同士が触れ合
わないように、フィルム両面に紙を添えておく。上記エージングを
施したフィルムを15mm巾のたんざくに切り、その二枚を重ね合わ
せてさらにこれを0.1mmの厚みの2枚をテフロンフィルムではさ
んで上でヒートシールを行なう。ヒートシールはヒートシーラー熱

板の下部温度を70°C一定に保ち、熱板上部の温度のみを適宜5°Cきざみで変えて行なう。ヒートシール時の圧力は2kg/cm²、ヒートシール時間は1秒としシール幅は5mm（従ってシール面積は15mm×5mm）である。

5 ヒートシール強度は上記各ヒートシール温度でヒートシールを施したフィルムの剥離強度を30cm/分の引っ張り速度で引っ張り試験を行なうことにより求める。（第4図参照）。

上述した方法で5°Cきざみの各ヒートシール温度での剥離強度を求め、ヒートシール温度対剥離強度のプロットを曲線で結ぶ。この曲線を基に800g/15mmの剥離強度とするヒートシール温度を完全ヒートシール温度とする（第5図参照）。

各実施例で得られたプロピレン系重合体の完全ヒートシール温度を表1に示す。

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6
完全ヒートシール温度(°C)	134	125	117	122	120	127

20 実施例12

(有機アルミニウムオキシ化合物[B-1]の調製)

充分に窒素置換した400mlのフラスコにAl₂(SO₄)₃・

14H₂O 37gとトルエン125mlを装入し、0°Cに冷却後、

トルエン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500mmolを

滴下した。次に、40°Cまで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。反応後、沪過により固液分離を行ない、さらに沪液よりトルエンを除去することによって白色固体の有機アルミニウムオキシ化合物13gを得た。ベンゼン中での凝固点降下により求められた分子量は930であり、触媒成分[B]中に示したm値は14であった。

(重合)

窒素置換した内容積2Lのステンレス製オートクレーブにトルエン500mlを装入後系内をプロピレンガスで置換した。引き続きト10リイソブチルアルミニウムを1ミリモル、上記のようにして得られた有機アルミニウムオキシ化合物[B-1]をA¹原子換算で1ミリグラム原子、実施例1で得られたエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを 1×10^{-3} ミリモル添加し、45°Cまで昇温した。その後、全圧が7kg/cm²Gになるようにプロピレンガスを供給しながら50°Cで1時間重合を行なったところ、135°Cのデカリ¹⁵ン中で測定した[η] = 2.5 dl/g、M_w/M_n = 2.2であり、融点132°C、沸騰トリクロロエチレン不溶分量0重量%、沸騰n-ペンタン可溶分量0.2重量%であるアイソタクチックポリプロピレン45.0gが得られた。

20 比較例2

実施例1-2の重合においてトリイソブチルアルミニウムを使用しなかった以外は、実施例1-2と同様に行なったところ、[η] = 1.9 dl/g、M_w/M_n = 2.1、融点131°Cであるアイソタクチックポリプロピレン5.1gが得られた。

実施例1.3

実施例1.2においてトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリ
 5 -2- エチルヘキシルアルミニウム1ミリモルと市販のアルミノオキ
 サンをA』原子換算で0.5ミリグラム原子使用した以外は、実施
 例1.2と同様に重合を行なったところ、 $[\alpha] = 2.3 \text{ df/g}$ 、
 $M_w/M_n = 2.4$ であり、融点131°C、沸騰トリクロロエチレン不溶分量0重量%、沸騰n-ペンタン可溶分量0.3重量%である
 アイソタクチックポリプロピレン38.2gが得られた。

実施例1.4

10 窒素置換した内容積1mlのガラス製オートクレーブにトルエン
 33.5mlおよび1-オクテン1.5mlを装入後、エチレンガスを吹き込
 みながら系内を70°Cに昇温した。引き続きトリイソブチルアルミ
 ニウム0.4ミリモル、市販のアルミノオキサンをA』原子換算
 15 で0.2ミリグラム原子、実施例1で得られたエチレンビス(イ
 ンデニル)ハフニウムジクロリドを 3×10^{-3} ミリモル添加し、重
 合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら70°Cで30
 分間重合を行なったところ、 $M_w/M_n = 3.18$ 、 MFR_2
 $= 0.09 \text{ g}/10\text{分}$ 、 $MFR_{10}/MFR_2 = 30.7$ 、密度
 20 0.879g/mlのエチレン/1-オクテン共重合体16.8gが得
 られた。

実施例1.5

(有機アルミニウムオキシ化合物[B-2]の調製)

充分に窒素置換した40.0mlのフラスコに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ・
 14H₂O 4.9gとトルエン125mlを装入し、0°Cに冷却後、

トルエン 125 ml で希釈したトリイソブチルアルミニウム 200 ミリモルを滴下した。次に、40°Cまで昇温し、その温度で24時間反応を続けた。反応後、沪過により固液分離を行ない、さらに沪液よりトルエンを除去し、得られた有機アルミニウムオキシ化合物 [B-2] の分子量をベンゼンを溶媒とする凝固点降下法で求めたところ 610 であった。

(重合)

充分に窒素置換した内容積 2 l のステンレス製オートクレーブにトルエン 500 ml を装入後系内をプロピレンガスで置換した。引き続き上記のようにして得られた有機アルミニウムオキシ化合物 [B-1] および有機アルミニウムオキシ化合物 [B-2] を A 1 原子換算でそれぞれ 1 ミリグラム原子、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを 1.0×10^{-3} ミリモル添加し、30°Cまで昇温した。その後、全圧が 5 kg/dm² になるようにプロピレンガスを供給しながら 30°C で 20 分間重合を行なったところ、135°C のデカリン中で測定した $[\eta] = 4.1 \text{ dl/g}$ 、M_w/M_n = 3.5、融点 135°C、沸騰トリクロロエチレン不溶分量 0 重量%、沸騰 n-ペンタン可溶分量 0.2 重量% であるアイソタクチックポリプロピレン 9.5 g が得られた。

実施例 16

有機アルミニウムオキシ化合物 [B-2] として

$(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al-O-Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2$ を A 1 原子換算で 1 ミリグラム原子、上記のようにして得られた有機アルミニウムオキシ化合物 [B-1] を A 1 原子換算で 0.5 ミリグラム原

子用い、全圧 7 kg/cm²、50°Cで1時間重合した以外は実施例

12と同様に行なったところ、[η] = 2.2 dl/g、Mw/Mn = 2.1、融点132°C、沸騰トリクロロエチレン不溶分量0重量%、沸騰n-ペンタン可溶分量0.3重量%であるアイソタク

5 チックポリプロピレン35.1gが得られた。

比較例3

実施例16において、有機アルミニウムオキシ化合物[B-2]

を用いなかった以外は実施例16と同様に行なったところ、[η]

= 1.5 dl/g、融点130°Cのアイソタクチックポリプロピレ

10 ン2.4gが得られた。

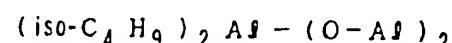
実施例17

窒素置換した内容積11のガラス製オートクレーブにトルエン

328mlおよび1-オクテン22mlを装入後、エチレンガスを吹き込

みながら系内を70°Cに昇温した。引き続き有機アルミニウムオキ

15 シ化合物[B-2]として



- OAl(iso-C₄H₉)₂をAl原子換算で0.4ミリグラム原

子、上記のような有機アルミニウムオキシ化合物をAl原子換算で

0.2ミリグラム原子およびエチレンビス(インデニル)ハフニウ

20 ムジクロリドを3×10⁻³ミリモル添加し、重合を開始した。エチ

レンガスを連續的に供給しながら70°Cで30分間重合を行なっ

たところ、Mw/Mn = 2.49、MFR₂ = 7.2 g/10分、

MFR₁₀/MFR₂ = 9.3、密度0.853 g/cm³のエチレンと

1-オクテン共重合体12.3gが得られた。

請求の範囲

1) エチレンから導かれる構成単位(a) および炭素数3~20のα-オレフィンから導かれる構成単位(b) からなるエチレン系共重合体であって、

5 (A) 密度が0.85~0.92g/㎤であり、
(B) 135°Cのデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.1~1.0dL/gの範囲にあり、
(C) GPCにより測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.2~4の範囲にあり、
10 (D) 190°Cにおける10kg荷重でのMFR₁₀と、2.16kg荷重でのMFR₂との比(MFR₁₀/MFR₂)が8~50の範囲にあることを特徴とするエチレン系共重合体。

15 2) [A] インデニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られるハフニウム化合物、および

20 [B] 有機アルミニウムオキシ化合物から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数3~20のα-オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.85~0.92g/㎤となるように共重合させることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

3) プロピレンから導かれる構成単位(a) および炭素数4~20の

a: オレフィンから導かれる構成単位(b) からなるプロピレン系ランダム共重合体であつて、

(i) 前記構成単位(a) が90~99モル%の量で、かつ前記構成
5 単位(b) が1~10モル%の量で存在し、

(ii) 135°Cのデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5~
6 dL/gの範囲にあり、

(iii) 示差走査熱量計によって測定した融点[T_m]が、

$$90 < T_m < 155 - 3.5(100 - P)$$

10 (式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である) の
範囲にあり、

(iv) ゲルバーミエーション・クロマトグラフィーで測定した重量
平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が3.5未満であり、

15 (v) 濃膜トリクロロエチレン不溶分量が5重量%以下である
ことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体。

4) [A] シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた
少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した
多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、およ
び

20

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

から形成される触媒の存在下に、プロピレンと炭素数4~20のα
-オレフィンとを、40~100°Cの温度で、得られる共重合体中
にプロピレンから導かれる構成単位(a) が90~99モル%の量で

また α -オレフィンから導かれる構成単位(b)が1~10モル%の量で存在するように共重合させることを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

5 5) プロピレンから導かれる構成単位(a)、エチレンから導かれる構成単位(b)および炭素数4~20の α -オレフィンから導かれる構成単位(c)からなるプロピレン系ランダム共重合体であって、

(i) 前記構成単位(a)が90~99モル%の量で、前記構成単位(b)が0.5~9.5モル%の量で、かつ前記構成単位(c)が0.5~9.5モル%の量で存在し、

10 (ii) 135°Cのデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5~6 dl/gの範囲にあり、

(iii) 示差走査熱量計によって測定した触点[T_m]が、

$$70 < T_m < 155 - 5 \cdot 5 (100 - P)$$

(式中Pは共重合体中のプロピレン成分含量(モル%)である)の範囲にあり、

(iv) 溶媒トリクロロエチレン不溶分量が5重量%以下である、ことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体。

15 6) [A] シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、および

[B] 有機アルミニウムオキシ化合物

から形成される触媒の存在下に、プロピレンとエチレンと炭素数4~20の α -オレフィンとを、得られる共重合体中にプロピレンか

ら導かれる構成単位(a)が90~99モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位(b)が0.5~9.5モル%の量で、また前記α-オレフィンから導かれる構成単位(c)が0.5~9.5モル%の量で存在するように共重合させることを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

5 7) 請求項第3項または第5項に記載のプロピレン系ランダム共重合体からなるヒートシール剤。

10 8) [A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれる少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とするハフニウム化合物
[B] 有機アルミニウムオキシ化合物、および
[C] 有機アルミニウム化合物、
から形成されるオレフィン重合用触媒。

15 9) [A] 共役シクロアルカジエニル基またはその置換体から選ばれる少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位性化合物を配位子とするハフニウム化合物
[B] トリn-アルキルアルミニウムから形成された有機アルミニウムオキシ化合物、および
[C] A』原子に少なくとも1個のn-アルキル基以外の炭化水素基が結合した有機アルミニウムオキシ化合物、
20 から形成されるオレフィン重合用触媒。

第 1 図

(A) 遷移金属成分

共役シクロアルカジエニル基または
その置換体から選ばれた少なくとも
2個の基が低級アルキレン基を介して
結合した多座配位化合物を配位子とする
ハフニウム化合物またはその処理物

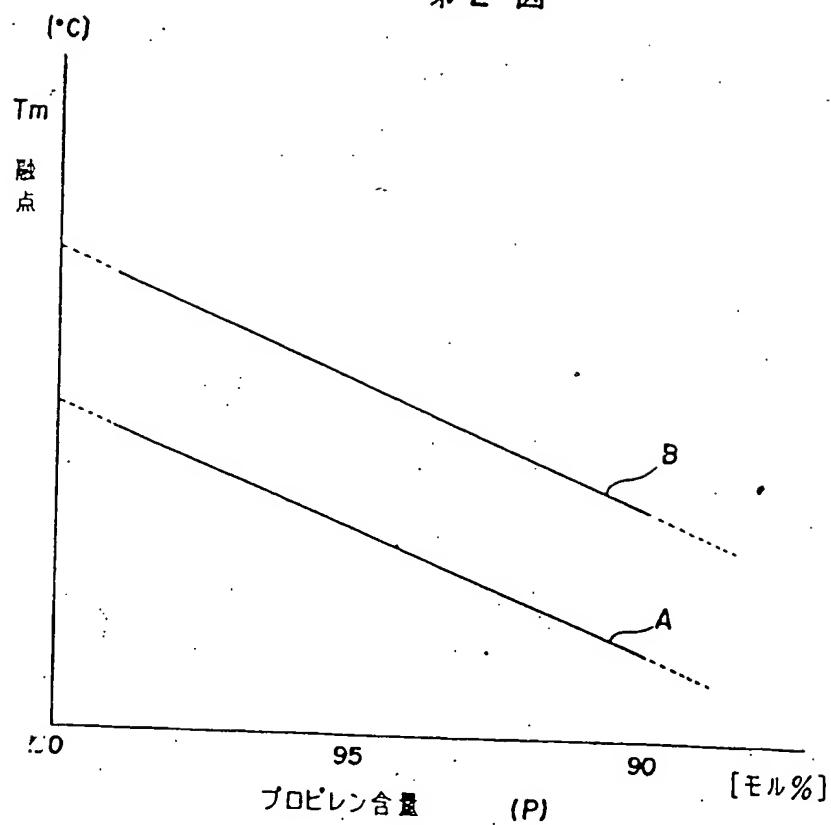
(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

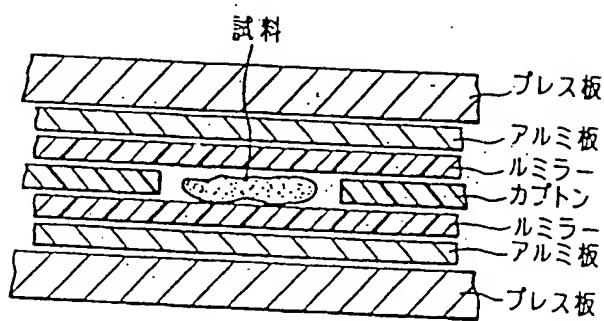
オレフィン共重合体

2/4

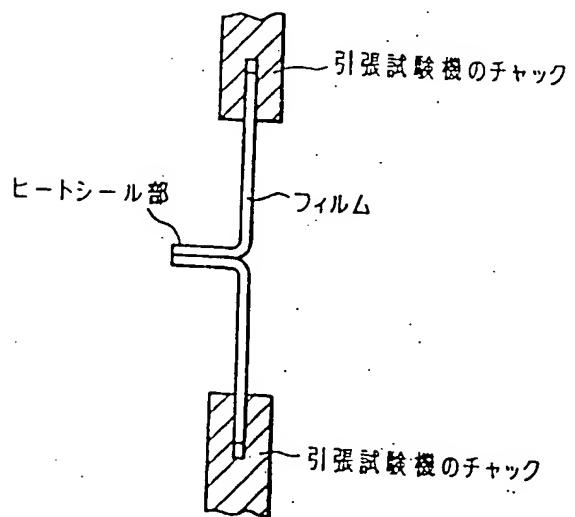
第2図



第3図

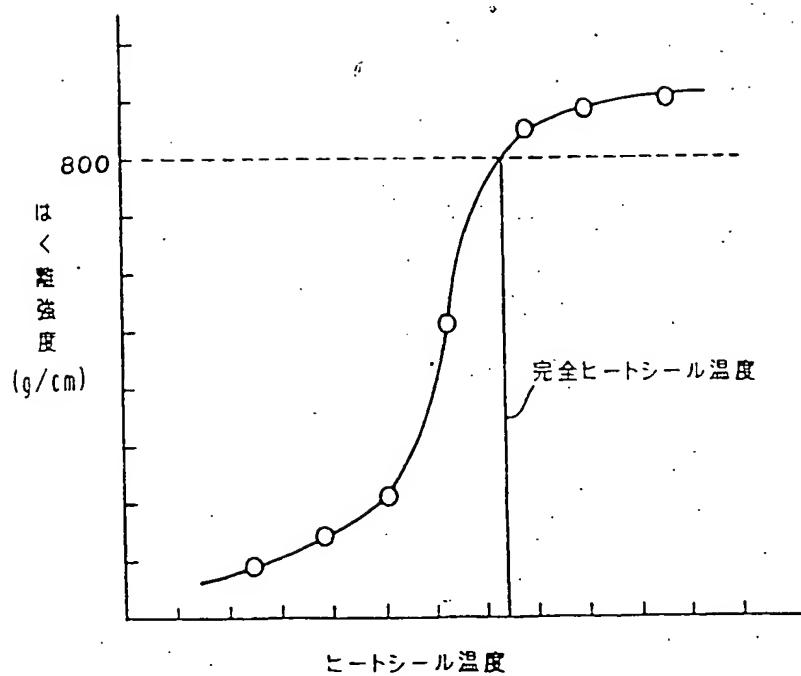


第4図



4 / 4

第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP89/01281

L CLASSIFICATION & SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl 5

C08F10/00, C08F4/64

II. FIELDS SEARCHED

		Classification System Minimum Documentation Searched Classification Symbols
	IPC	C08F10/00, C08F110/00, C08F210/00, C08F4/64
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Character of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages ***	Relevant to Claim No. #
X	JP, A, 63-152608 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 25 June 1988 (25. 06. 88) + EP, A, 279863	1 - 9
X	JP, A, 63-235309 (Chisso Corporation), 30 September 1988 (30. 09. 88) + US, A, 4874880	1 - 9
X	JP, A, 63-248803 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 October 1988 (17. 10. 88) + US, A, 4874734	1 - 9
X	JP, A, 63-251405 (Cosden Technology, Inc.), 18 October 1988 (18. 10. 88) + US, A, 4794096	1 - 9
X	JP, A, 63-295607 (Cosden Technology, Inc.), 2 December 1988 (02. 12. 88) + EP, A, 284708	1 - 9

* Specific categories of cited documents: **

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "Y" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Z" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "B" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

March 6, 1990 (06. 03. 90)

Date of Mailing of this International Search Report

March 19, 1990 (19. 03. 90)

International Searching Authority

Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 89/ 01281

I. 発明の属する分野の分類

国際 分類 (IPC) Int. Cl'

C08F10/00, C08F4/64

II. 国際調査を行った分野

国際を行った最小用資料	
分類体系	分類記号
IPC	C08F10/00, C08F110/00, C08F210/00, C08F4/64

最小用資料以外の資料で国際を行ったもの

III. 関連する技術に関する文献

引用文書の 種類	引用文書名 及び一括の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	J.P. A. 63-152608 (三井石油化学工業株式会社), 25. 6月. 1988 (25. 06. 88) & EP. A. 279863	1-9
X	J.P. A. 63-235309 (チッソ株式会社), 30. 9月. 1988 (30. 09. 88) & US. A. 4874880	1-9
X	J.P. A. 63-248803 (三井石油化学工業株式会社), 17. 10月. 1988 (17. 10. 88) & US. A. 4874734	1-9
X	J.P. A. 63-251405 (コステン・テクノロジー・ インコーポレーテッド), 18. 10月. 1988 (18. 10. 88) & US. A. 4794096	1-9

*引用文献のカテゴリー

「A」特に開示のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」原発明主権に貢献を及ぼす文献又は他の文献の先行日
 (若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す))
 「O」口述による開示、使用、表示等に至るする文献
 「P」国際出願日前で、かつ原発明の主権の基盤となる出願の
 日の日公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出
 請と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解
 のために引用するもの
 「X」特に開示のある文献であって、当該文献のうえで発明の新
 指性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に開示のある文献であって、当該文献と他の1以上
 の文献との、当業者にとって自明である組合せによって過
 多性がないと考えられるもの
 「a」同一パテントファミリーの文献

IV. 記

Ⅱ

提出請求を完了した日

06. 03. 90

国際調査報告の発送日

19.03.90

国際実査機関

日本国特許庁 (ISA/JP)

検査のある職員

4 J 8721

特許庁審査官

佐藤邦彦 (6)

日本PCT/ISA/210(第2ページ) (1981年10月)

第2ページから続く情報

(1) 検査の範囲

X J.P. A. 63-295607 (コステン・テクノロジー・インコーポレーテッド),
2. 12月. 1988 (02. 12. 88)
& EP. A. 284708

1-9

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(e)第2文の規定に従って起草されているない。

VI. 見明の單一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の見明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった見明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された見明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。
追加手数料真贋の申立てに関する注意
 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料真贋の申立てがされた。
 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料真贋の申立てがされなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.